

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-301868

(43)Date of publication of application : 15.10.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 2001-105527

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.2001

(72)Inventor : ISU YUTAKA  
MATSUZAWA SHIGEJI

## (54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sensitive recording body, excellent in resistance to water, resistance to light and adhesive properties between a heat sensitive recording layer and a protective layer.

SOLUTION: In the heat sensitive recording body, having the heat sensitive recording layer, containing an electron donor compound, an electron acceptable compound and an aqueous adhesive agent, and a protective layer, containing an aqueous adhesive agent, sequentially on a substrate, the aqueous adhesive agent or modified acetoacetyl resin is employed as the aqueous adhesive agent in the protective layer and polyamideamine.epychlorohydrin resin is contained in the protective layer while polycarboxylic acid hydrazide compound is contained in the heat sensitive recording layer as one of means to achieve the purpose.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-301868  
(P 2 0 0 2 - 3 0 1 8 6 8 A)  
(43) 公開日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		テームコード (参考)
B41M 5/26		B41M 5/18	101	E 2H026
			101	C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-105527 (P 2001-105527)

(22) 出願日 平成13年 4 月 4 日 (2001.4.4)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

(72) 発明者 伊須 豊

兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 松澤 茂治

兵庫県尼崎市常光寺 4 丁目 3 番 1 号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

F ターム (参考) 2H026 AA07 BB02 BB24 DD01 DD14

DD15 DD43 DD48 DD53 DD55

FF01 FF11

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 耐水性、耐光性および感熱記録層と保護層間の密着性に優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つ的手段として、保護層中の水性接着剤としてアセトアセチル変性樹脂を用い、保護層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を含有させ、かつ感熱記録層中に多価カルボン酸ヒドラジド化合物を含有させるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、保護層中の水性接着剤がアセトアセチル変性樹脂であり、保護層中にポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂が含有され、かつ感熱記録層中に多価カルボン酸ヒドラジド化合物が含有された感熱記録体。

【請求項 2】 保護層中のアセトアセチル変性樹脂がアセトアセチル変性ポリビニルアルコールである請求項 1 記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 熱エネルギーにより電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用感熱記録体は、比較的安価であり、しかもその記録体に記録するための記録機器がコンパクトで、その保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体に使用されている。

【0003】 感熱記録体の用途展開として医療用途や製版用途などで透明なフィルム状のものも開発されている。透明性を得るために保護層中の顔料成分を減らすと耐水性が悪化する傾向がある。

【0004】 アセトアセチル変性樹脂に架橋剤として多価カルボン酸ヒドラジド化合物を使用することにより、高い耐水性が得られることが知られており、感熱記録体の保護層にアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含有させ、感熱記録体中に多価カルボン酸ヒドラジド化合物を含有させる技術が特開平 11-314458 号公報に記載されている。またジアセトン変性ポリビニルアルコールに架橋剤として多価カルボン酸ヒドラジド化合物とポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂を併用する技術が特願 2000-320449 に記載されている。しかし特に透明性を得るために顔料成分を減らした保護層においては十分な耐水性が得られていないのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、耐水性、耐光性および感熱記録層と保護層間の密着性に優れた感熱記録体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 支持体上に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および水性接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性接着剤を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つの手段として、保護層中の水性接着剤としてアセトアセチル変性樹脂を用い、保護層中にポリアミドアミ

ン・エピクロロヒドリン樹脂を含有させ、かつ感熱記録層中に多価カルボン酸ヒドラジド化合物を含有させるものである。

【0007】 保護層中の水性接着剤としてアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを用いることにより、記録部の耐光性がより高められ、かつ記録部の耐可塑剤性が高められる効果が得られる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 保護層中に水性接着剤として使用されるアセトアセチル変性樹脂としては、水溶性のアセトアセチル変性樹脂および水分散性（ラテックス）のアセトアセチル変性樹脂がある。なかでも、水溶性のアセトアセチル変性樹脂が好ましく、とりわけ、水溶性接着剤であるアセトアセチル変性ポリビニルアルコールが、記録部の耐光性を高め、しかも記録部の耐可塑剤性にも優れた効果があり、好ましい。

【0009】 水溶性のアセトアセチル変性樹脂は、例えば部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-エチレン共重合体ケン化物などの水溶性樹脂にケテンダイマーを直接反応させることにより得られる。

【0010】 また、水分散性（ラテックス）のアセトアセチル変性樹脂は、例えばアセトアセチルビニル等のアセトアセチル基を有する単量体と、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、スチレンなどの疎水性単量体との乳化共重合体が挙げられる。更に、必要によりマレイン酸、フマル酸、マロン酸、アクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミドなどの単量体を共重合させることもできる。

【0011】 保護層中の接着剤として使用されるアセトアセチル変性ポリビニルアルコールは、ケン化度が 85～100 モル% 程度、平均重合度が 300～4000 程度、アセトアセチル化度が 0.5～10 モル% 程度が好ましい。重合度、ケン化度共に高いほど耐水性が良好になるが、塗料濃度、粘度、塗工性、または乾燥性などの点から状況に応じ使い分けることが好ましい。

【0012】 アセトアセチル変性ポリビニルアルコールのアセトアセチル化度が、0.5 モル% 未満になると十分な耐水性が得られず、また 10 モル% を超えると水への溶解性が低下するだけでなく、保護層としての耐水性も低下する恐れがある。

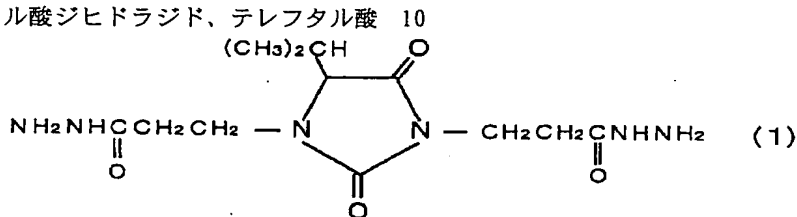
【0013】 アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの使用量としては、アセトアセチル変性樹脂を保護層の全固形量に対して 10 重量% 以上、好ましくは 20～80 重量% 程度である。

【0014】 保護層中に架橋剤として含有されるポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂の使用量としては特に限定されないが、保護層中のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの固形量に対して 1～50 重量%、

好ましくは3～40重量%程度である。

【0015】保護層の耐水性を高めるために感熱記録層中に架橋剤として多価カルボン酸ヒドラジド化合物が含有される。多価カルボン酸ヒドラジド化合物の使用量としては特に限定されるものではないが感熱記録層の全固形量に対し0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%程度が好ましい。

【0016】多価カルボン酸ヒドラジド化合物の具体例としては、例えばアジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸



【0018】保護層中に水溶性の酸性化合物を含有させることにより、保護層の耐水性がより高められる。かかる水溶性の酸性化合物の添加量としては特に限定されないが、保護層用塗液のpHが2～7程度となるように添加するのが好ましい。

【0019】保護層に添加される水溶性の酸性化合物としては特に限定されるものではないが、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、安息香酸、フタル酸、ベンゼントリカルボン酸などのカルボキシ基を有する水溶性の有機酸、またはカリウムイオンのような水溶性無機化合物があげられ、勿論これらに限定されるものではなく、2種以上の併用も可能である。

【0020】本発明は保護層の接着剤としてアセトアセチル変性樹脂を含有させるものであるが、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の接着剤を1種或いは2種以上併用することもできる。かかる接着剤としては、例えば完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ジアセトンアミド変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックスなどが挙げられ、勿論これらに限定されるものではなく2種以上の併用も可能である。

【0021】保護層は、例えばアセトアセチル変性ポリビニルアルコールが溶解された水溶液、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂、および必要により下記の

ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジドおよび下記の一般式(1)で示されるジヒドラジド化合物が好しい。特に、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

【0017】

【化1】

顔料や各種助剤とを混合攪拌して調製された保護層用塗液を感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。

【0022】顔料としては、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレイ、焼成カオリンなどの無機顔料、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子などの有機顔料が挙げられる。なかでも、カオリン、無定型シリカは他の顔料に比べ高い透明性が得られるため好ましく用いられる。顔料の使用量としては、保護層の全固形量に対して5～80重量%程度であり、勿論これらに限定されるものではなく、また2種以上の併用も可能である。

【0023】透明性を高めるために保護層の顔料成分を減らしていくと耐水性が悪化する傾向がある。しかし本発明は顔料成分の少ない透明性の高い保護層においても良好な耐水性を発現できる技術である。

【0024】保護層用塗液中に添加し得る助剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸エステルカリウム塩、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックスなどの滑剤、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、スルホン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムなどの界面活性剤、グリオキサール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、メチロール尿素、エポキシ系化合物などの耐水化剤、および消泡剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、着色染料、離型剤、酸化防止剤などの助剤を添加することもできる。

【0025】電子供与性化合物と電子受容性化合物を有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、有機銀塩と還元剤の組み合わせ、鉄、コバルト、銅など遷移元素とキレート化合物との組合せ、芳香族イソシアネ

ート化合物とイミノ化合物との組合せなどが挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

【0026】ロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。ロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p-(p-クロロアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-{1, 1'-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)}-3-p-ジエチルアミノフェニルフタリド、3, 3'-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリドなどが挙げられる。

【0027】勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。また、ロイコ染料の使用量は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層全固形量に対して5~35重量%程度が好ましい。

【0028】呈色剤としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ジエチルエー

テル、N-p-トリルエンスルホニル-N'-3-(p-トリルエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、3, 3'-ビス(p-トリルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、4, 4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛などが挙げられる。

【0029】ロイコ染料に対する呈色剤の使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して1~10重量部、好ましくは1~5重量部程度の呈色剤が使用される。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0030】感熱記録層には、記録部の保存安定性を高めるために保存性改良剤、および記録感度を高めるために増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンなどのヒンダードフェノール化合物、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、ビス(4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル)メタンなどが挙げられる。

【0031】増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4

10

20

30

40

50

ークロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ( $\beta$ -ピフェニルエトキシ)ベンゼン、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステルなどが挙げられる。

【0032】これらの保存性改良剤および増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して4重量部以下で調節するのが望ましい。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。

【0033】感熱記録層は、水を分散媒体とし、ロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤などを共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が2 $\mu$ m以下となるように微分散した後、接着剤、多価カルボン酸ヒドラジド化合物を添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体の少なくとも一方の面に塗布乾燥して形成される。

【0034】感熱記録層用塗液中の接着剤としては、例えば完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ジアセトンアミド変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックスなどが挙げられ、勿論これらに限定されるものではなく2種以上の併用も可能である。

【0035】更に、感熱記録層用塗液中には必要に応じて上記の保護層に使用し得る各種の顔料および助剤を添加することができる。

【0036】これら保護層、感熱記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、スライドブレードコーティング、オフセットグラビアコーティング、5本ロールコーティングなどの適当な塗布方法により形成される。

【0037】支持体としては、厚さ4~250 $\mu$ m、好ましくは20~200 $\mu$ mのプラスチックフィルム、合成紙あるいは紙を適宜選択して使用される。透過光にて使用の場合は透明あるいは半透明なプラスチックフィルムが適しており、三酢酸セルロースフィルムなどのセ

ルロース誘導体のフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系のフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアミド系フィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエステルエーテルフィルム、ポリアミドイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリウレタンフィルム、アクリル系フィルム、ポリビニルブチラルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルムなどをはじめとし、その他合成樹脂系のフィルムを単体で、あるいは貼り合わせて用いることができる。また必要に応じて支持体と感熱記録層との間にアンカーコート層を設けることも可能である。

【0038】感熱記録層用塗液の塗布量は乾燥重量で2~50g/m<sup>2</sup>、好ましくは3~30g/m<sup>2</sup>程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥重量で0.1~10g/m<sup>2</sup>程度である。

【0039】なお、必要に応じて感熱記録体の支持体の裏面側にも保護層、印刷層、磁気記録層、帯電防止層、或いはインクジェット記録層を設けたり、支持体と感熱記録層の間に有機または無機の吸油性顔料を主成分とした下塗り層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛けなどの平滑化処理を施すことなども可能である。また、感熱記録体の支持体の裏面側に粘着剤層を設けるなどの感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0041】実施例1

・A液の調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.3 $\mu$ mとなる様に処理してA液を得た。

【0042】・B液の調製

3,3'-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオ

クチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.3 $\mu$ mとなる様に処理してB液を得た。

#### 【0043】・C液の調製

3-〔1,1-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)〕-3-*p*-ジエチルアミノフェニルフタリド20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.3 $\mu$ mとなる様に処理してC液を得た。

#### 【0044】・D液の調製

3,3'-ビス(*p*-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルスルホン20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.3 $\mu$ mとなる様に処理してD液を得た。

#### 【0045】・E液の調製

2,2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテルを主成分として含む呈色剤(商品名:D-90、日本曹達社製)20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.4 $\mu$ mとなる様に処理してE液を得た。

#### 【0046】・F液の調製

1,3,5-トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸(商品名:DH48、旭電化工業社製)20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.4 $\mu$ mとなる様に処理してE液を得た。

#### 【0047】・感熱記録層用塗液の調製

A液145部、B液25部、C液25部、D液400部、E液65部、F液100部、接着剤としてケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの30%水溶液60部とスチレン-ブタジエン系ラテックス(商品名:スマーテックスPA9281、固形分48%、日本エイアンドエル社製)250部、アジピン酸ジ

ヒドラジドの5%水溶液72部、および水90部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

#### 【0048】・保護層用塗液の調製

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ320、日本合成化学工業社製)の10%水溶液200部、カオリン(商品名:UW-90、EC社製)の60%水分散液10部、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスOL、固形分20%、日産化学工業社製)9部、ステアリン酸亜鉛の水分散物(商品名:ハイドリンF-930、固形分40%、中京油脂社製)6部、ステアリン酸エステルカリウム塩(商品名:ウーボール1800、固形分35%、松本油脂製薬社製)0.4部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン1部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液6部、カリミョウバン5%水溶液3部、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン(商品名:WS-547、日本PMC社製)の25%水溶液15部、および水70部を混合攪拌し保護層用塗液を得た。

#### 【0049】・感熱記録体の作成

厚さ175 $\mu$ mの透明PETフィルム上(商品名:テトロンフィルムHMW、帝人社製)に感熱記録層用塗液および保護層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量が21g/m<sup>2</sup>、4.5g/m<sup>2</sup>となるように順次塗布乾燥して感熱記録層と保護層を設け、感熱記録体を得た。

#### 【0050】実施例2

##### ・G液の調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が0.7 $\mu$ mとなる様に処理してG液を得た。

#### 【0051】・H液の調製

3-(n-シクロヘキシル-n-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によるメジアン径が1.0 $\mu$ mとなる様に処理してH液を得た。

#### 【0052】・I液の調製

ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン20部、ケン化度88モル%、重合度300のポリビニルアルコールの20%水溶液20部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液8部および水30部からなる組成物をサンドミルによりレーザー回折式粒径測定器によ

るメジアン径が $0.3\mu\text{m}$ となる様に処理してI液を得た。

#### 【0053】・J液の調製

実施例1中のE液の組成物をサンドミルによりレーザー一回折式粒径測定器によるメジアン径が $1\mu\text{m}$ となる様に処理してJ液を得た。

#### 【0054】・感熱記録層用塗液の調製

G液70部、H液17部、I液150部、J液60部、スチレン-ブタジエン系ラテックス（商品名：スマーテックスPA9281、固形分48%、日本エイアンドエル社製）90部、ポリエステル系ウレタン樹脂アイオノマー（商品名：ハイドランAP-30F、固形分20%、大日本インキ社製）60部、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの15%水溶液（商品名：メトロース60SH-03、信越化学社製）20部、およびアジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液45部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

#### 【0055】・保護層用塗液の調製

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ200、日本合成化学工業社製）の10%水溶液200部、カオリン（商品名：UW-90、EC社製）の60%水分散液9部、水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトH-43M、昭和電工社製）の60%水分散液9部、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO、固形分20%、日産化学工業社製）45部、ステアリン酸亜鉛の水分散物（商品名：ハイドリンF-930、固形分40%、中京油脂社製）8部、ステアリン酸エステルカリウム塩（商品名：ウーポール1800、固形分35%、松本油脂製薬社製）0.6部、天然油脂系消泡剤の5%エマルジョン3部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液9部、およびポリアミドアミン・エビクロロヒドリン（商品名：WS-547、日本PMC社製）の25%水溶液18部を混合攪拌し保護層用塗液を得た。

#### 【0056】・感熱記録体の作成

厚さ $100\mu\text{m}$ の透明PETフィルム上（商品名：テトロンフィルムHMW、帝人社製）に感熱記録層用塗液および保護層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量が $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように順次塗布乾燥して感熱記録層と保護層を設け、感熱記録体を得た。

#### 【0057】実施例3

##### ・下塗り層用塗液の調製

焼成クレー（吸油量： $110\text{ml}/100\text{g}$ ）100部、ポリビニルアルコール（ケン化度88%、重合度1000）の10%水溶液200部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

#### 【0058】・K液の調製

3-ジー（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで分散

し、レーザー一回折式粒径測定器によるメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ となる様に処理してK液を得た。

#### 【0059】・L液の調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで分散し、レーザー一回折式粒径測定器によるメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ となる様に処理してL液を得た。

#### 【0060】・M液の調製

1, 2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水15部からなる組成物をサンドミルで分散し、レーザー一回折式粒径測定器によるメジアン径が $1.0\mu\text{m}$ となる様に処理してM液を得た。

#### 【0061】・感熱記録層用塗液の調製

K液25部、L液50部、M液50部、ポリビニルアルコール（ケン化度99%、重合度1000）の10%水溶液150部、固形濃度50%のスチレン-ブタジエン系ラテックス20部および軽質炭酸カルシウム20部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

#### 【0062】・保護層用塗液の調製

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ200、日本合成化学工業(株)社製）の10%水溶液250部、カオリン（商品名：UW-90、EC社製）67部、ポリアミドアミン・エビクロロヒドリン（商品名：WS-547、日本PMC社製）の25%水溶液20部、ステアリン酸亜鉛の30%水分散液10部および水150部からなる組成物を混合攪拌し、10%酢酸水溶液でpH4.8となるように調製して保護層用塗液を得た。

#### 【0063】・感熱記録体の作製

厚さ $60\text{g}/\text{m}^2$ の酸性の上質紙上に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が $9\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥して下塗り層を形成した後、スーパーカレンダーにより表面を平滑化処理した。平滑化処理された下塗り層上に、感熱記録層用塗液および保護層用塗液を乾燥後の塗布量がそれぞれ $6\text{g}/\text{m}^2$ 、 $4\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥して感熱記録層および保護層を順次形成した後、スーパーカレンダーで表面を平滑化して感熱記録体を得た。

#### 【0064】実施例4

実施例3の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ200、日本合成化学工業(株)社製）の10%水溶液250部の代わりに、アセトアセチル変性アクリル樹脂系ラテックスの30%分散液80部を用いた以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0065】実施例5

実施例3の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部の代わりに上記の



一般式(1)で示される化合物の5%水溶液100部を用いた以外は、実施例3と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0066】比較例1

実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの10%水溶液250部の代わりに完全ケン化ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製）の10%水溶液250部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0067】比較例2

実施例1の保護層用塗液の調製において、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン25%水溶液20部を用いない以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0068】比較例3

実施例1の保護層用塗液の調製において、ポリアミドアミン・エピクロロヒドリン25%水溶液20部の代わりにポリアミド樹脂（商品名：PA-801、日本PMC社製）の20%水溶液25部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0069】比較例4

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部を用いない以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0070】比較例5

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液100部の代わりにポリアミド樹脂（商品名：PA-801、日本PMC社製）の20%水溶液25部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0071】比較例6

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセフアイマーZ320、日本合成化学工業社製）の10%水溶液200部の代わりにスチレンアクリル共重合体樹脂（商品名：RX-533U、日本カーバイド社製）の45%水溶液44.4部を用いた以外は、実施例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0072】かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

【0073】〔透明性評価〕実施例1、2ならびに比較例の感熱記録体のヘイズ値をヘイズメーター（商品名：TC-H1V、東京電色製）を用いて測定した

【0074】〔耐水性評価〕感熱記録体の保護層面上に水を一滴垂らし、約1分後に水滴を拭き取り表面状態を評価した。

（評価基準）

◎：拭き取った際、表面の剥離が全く見られない。

○：拭き取った際、表面の剥離が僅かに見られ。

△：拭き取った際、表面の剥離が少し見られる。

×：拭き取った際、表面が溶解し、下層が露出する。

【0075】〔耐光性評価〕感熱記録評価機（商品名：TH-PMD、大倉電機社製）を用い、各感熱記録体を記録し、4日間窓に貼り付け処理を行った後、処理前の記録部の濃度が1.0付近における色調の変化を評価した。なお、透明フィルムを使用したものについては、感熱記録体の裏面側に白色度85%、不透明度99%の上質紙を置いて、マクベス濃度計（商品名：914型、マクベス社製）ビジュアルモードにて測定した。

（評価基準）

○：ほとんど変化が見られない。

△：若干の変化が見られる。

×：完全な発色色調の変化が見られる。

【0076】〔感熱記録層と保護層間の密着性評価〕感熱記録体の端部にセロテープ（登録商標）を貼り付けしっかりと密着させた後、端部側からセロテープを剥がし、剥離部の表面状態を評価する。

（評価基準）

20 ○：全く剥離が見られない。

△：保護層の剥離が1部見られる。

×：保護層の大幅な剥離が見られる。

【0077】〔塗料の経時安定性評価〕保護層塗料の調製後の塗料粘度変化を評価する。

（評価基準）

○：数日経ったあとも全く変化が見られない。

△：数時間程度なら変化は見られないが、24時間後にはゲル状となる。

×：3時間後、ゲル状となり使用できない状態となる。

30 【0078】

【表1】

	ヘイズ値	耐水性	耐光性	密着性
実施例1	30%	◎	○	○
実施例2	34%	◎	○	○
実施例3	—	◎	○	○
実施例4	—	◎	○	○
実施例5	—	○	○	○
比較例1	33%	×	○	×
比較例2	31%	△	○	△
比較例3	30%	×	○	×
比較例4	33%	×	○	×
比較例6	34%	◎	×	○

【0079】

【発明の効果】（表1）に示されているように、本発明の感熱記録体は、耐水性、耐光性、感熱記録層と保護層間の密着性に優れ、しかも塗料安定性にも優れた効果を有するものである。